

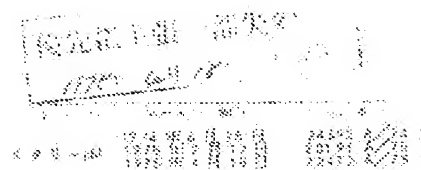
PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATES

Publication number: JP51105032
 Publication date: 1976-09-17
 Inventor: GABRIELLO ILLUMINATI; UGO ROMANO; RENATO TESEI
 Applicant: SNAM PROGETTI
 Classification:
 - international: C07C69/96; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C67/00; C07C68/06; C07C201/00; C07C205/42; C07C69/00; B01J27/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C67/00; C07C68/00; C07C201/00; C07C205/00; (IPC1-7): B01J27/08; B01J31/02; C07C68/06; C07C69/96; C07C76/02; C07C79/22
 - european: C07C68/06
 Application number: JP19750077044 19750624
 Priority number(s): IT19750020191 19750212; IT19750022472 19750418; IT19740024392 19740625

Abstract not available for JP51105032

Abstract of corresponding document: **GB1499530**

To prepare aromatic carbonates of the formula (I) in which R and R<1> have the meaning given in Patent Claim 1, or to prepare bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, of bisphenol A, corresponding phenols or their acyl esters are reacted with equally corresponding dialkyl carbonates or arylalkyl carbonates in the presence of Lewis acids or compounds of metals which can form Lewis acids, as catalysts. The resulting bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, of bisphenol A is used for the preparation of polymeric carbonates of bisphenol A. Here, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate, is eliminated from the bisphenol A bis-methyl carbonate, or bis-ethyl carbonate, by heating. The novel process uses no toxic compounds, the reaction proceeds relatively rapidly, and good conversion rates and a high selectivity are achieved.



特 許 願 (A)

昭和五十六年六月十七日

特許庁長官

森 本 正 樹

1. 発明の名称
芳香族炭酸塩の製造

2. 発明者

伊 藤 一 郎 伊 藤 一 郎 伊 藤 一 郎

氏 名 ガブリエラ・イリミネーチ (日本国国籍)

3. 発明出願人

住 所 イタリア・ローマ市コルソ・ヴェネチア 100 番 1 号

名 義 スナム・プロダクツ・エス・ペー・デ・リミテッド

代 理 人 アルベート・アメンタス
イタリー国

4. 代理人

方式
特許

〒100 東京都千代田区有明1丁目8番1号

日本特許・商標法律事務所 (電話 4-1477)

(5168) 本 村 正

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51 105032

② 公開日 昭51 (1976) 3.17

③ 特願昭 50-77044

④ 出願日 昭50 (1975) 6.24

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6532 44

7457 43

6518 4A

7229 4A

⑤ 日本分類

16 C781

3061

306421

16 D1

⑥ Int. Cl³

C07C 69/96

C07C 79/22

C07C 68/06

C07C 76/02

B01J 27/08

B01J 31/02

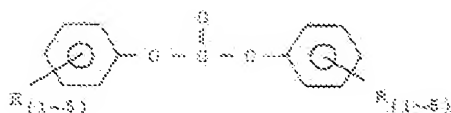
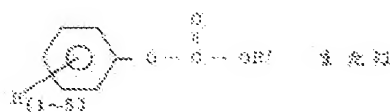
明 細 書

1. 発明の名称 芳香族炭酸塩の製造

2. 特許請求の範囲

ルイジア酸およびルイジア酸を形成する金属化合物および遷移金属化合物の中から選ばれた触媒の存在下、相当するフェノールまたはそのアルキルエステルとアルキル炭酸塩、シクロアルキル炭酸塩あるいはアリアルアルキル炭酸塩と反応させることを特徴とする。

一般式

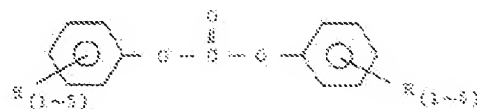
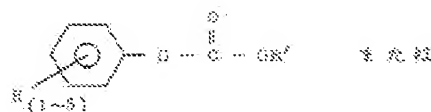


(式中R'はアルキル基、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、-H₂C₂基の中から選ばれた置換基である)を有する芳香族炭酸

塩の製造。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中R'はアルキル基、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基およびH₂C₂基から選ばれた置換基である)を有する芳香族炭酸塩の製造に関する。

前記化合物は相当するフェノールを原料として通常の方法に従って酸素あるいはクロム酸と反応により生成されることが公知であるが、該方法では使用する原料の毒性による危険があり、副生成物として塩酸を生成する。

これに対して触媒として触媒の存在下、フェノ

ールとアルキル炭酸塩とを反応させることも公知である。しかしながら該方法は反応率が低く、副生成物として多量のフェノールエーテルを生成する欠点がある。

芳香族炭酸塩は芳香族ポリ炭酸塩の製造あるいはイソシアネートの合成における中間体として使用されるため、工業的に非常に重要である。

本発明者等は、適当な触媒の存在下において相当のフェノールあるいはアラルキメチルをアルキル炭酸塩、ジアルキル炭酸塩あるいはアリールアルキル炭酸塩と反応させることにより、高収率でしかも高選択率でアリールアルキル炭酸塩およびジアリール炭酸塩が得られることを見出し、本発明に至つたものである。

該反応は液相において、溶媒を使用しまたは使用することなく、温度25°ないし350°で、好ましくは50°ないし250°で、圧力0.1°ないし100°気圧、好ましくは1°ないし25°気圧で行なわれる。フェノール化合物と炭酸塩とのモル比は100:1ないし1:100、好ましくは5:1ないし1:10で

ある。有効な触媒としては、ハイス酸あるいはハイス酸を生成しうる金属のまたは遷移金属の化合物、好ましくは AsX_3 、 BrX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VS_2 、 $2nX_2$ 、 $3oX_2$ 、 OnX_2 （式中Xはハロゲン、アセトキソ、アルコキソ、アリーロキソである）で表わされる化合物が使用できる。ハイス酸はそのままあるいは他のものと混合して使用できるが、ここでは有機分子との付加物を使用した。

本発明の方法は上記以外の芳香族誘導体、たとえば相対するアルキル化合物を原料として芳香族ジオ炭酸塩あるいは芳香族炭酸イミドを製造する場合にも使用できる。

さらに本発明の他の目的によれば、分子中に $-A-O-O-A-$ （式中Aは少なくとも1つの芳香族基を含む個の基である）で表わされる重合単位を含む芳香族炭酸塩重合体を製造できる。該製法は前記反応の後アルキル炭酸塩を除去するだけで容易に実施される。

使用した装置を説明するために以下に使用可能な種類について述べるが、これに限定されない。

実施例 3

実施例1と同様に、触媒として $TiCl_4$ を使用し、反応を行なつた。8時間後、変化率は23%、PhMOへの選択率は100%であつた。

実施例 4

実施例1と同じ条件において触媒として $Ti(O-i\text{-}Pr)_4$ を使用した。8時間後、変化率は11%、PhMOへの選択率はほぼ100%であつた。

実施例 5

実施例1と同じ条件において触媒として $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ を使用し、反応を行なつた。24時間後、変化率は41.5%、PhMOへの選択率は95%であり、残りはジフェニルカーボネート(DPhCO)へ変わった。フェノールは触媒量で存在したが、分析的には触媒が求められなかつた。

実施例 6

実施例1と同じ条件において触媒として $VOCl_3$ を使用した。変化率は33%、フェニルメチルカーボネートへの選択率は100%であつた。

実施例 7

分取用ヘンドを準備するたを炭酸ジメチル(DMC)とフェノール(Ph)とをモル比 DMC/Ph 触媒=5/1/0.05で反応させた。反応温度は98°であつた。メチルアルコメー(DMC)炭酸塩化合物が炭酸比10:1で蒸留された。8時間後、フェノールの変化率は16.5%でフェニルメチルカーボネート(PhMO)への選択率は95%であつた。フェノールの残り5%はフェノールに変わった。

実施例 1

無水の $AsOCl_3$ の存在下で炭酸ジメチル(DMC)とフェノール(Ph)とをモル比 DMC/Ph 触媒=5/1/0.05で反応させた。反応温度は98°であつた。メチルアルコメー(DMC)炭酸塩化合物が炭酸比10:1で蒸留された。8時間後、フェノールの変化率は16.5%でフェニルメチルカーボネート(PhMO)への選択率は95%であつた。フェノールの残り5%はフェノールに変わった。

実施例 2

実施例1と同じ条件において触媒として $TiCl_4$ を使用し、反応を行なつた。8時間後、フェノールの変化率は15%で、PhMOへの選択率は90%以上であつた。

実施例 1 の操作条件において触媒として VCl_4 を使用した。5 時間後、フェノールの変化率は 5 %、フェニルメチルカーボネートへの選択率は 100 % であつた。

実施例 2

実施例 1 と同じ条件のもとで、モル比 $\text{DMC}/\text{Ph}/\text{Ti}(\text{OEt})_3 = 1.0/1/0.05$ において反応を行なつた。8 時間後、フェノールの変化率は 21 %、 PhMC への選択率は実質的に 100 % であつた。

実施例 3

DMC のモル当り 3.0 量の量で存在するノルマルヘキサン^{6,6}の存在下で $\text{DMC}/\text{Ph}/\text{TiCl}_4 = 1/1/0.05$ となる混合物について反応を行なつた。ヘキサン- DMC -メチルアルコールの混合物が重量比 1.0/1 で蒸留され、蒸留により除去された量を補充するようにヘキサン/ DMC 混合物を連続的に添加した。反応温度は 135°C であつた。8 時間後、フェノールの変化率は 5 %、 PhMC への選択率は 78 %、 DPMC への選択率は 22 % であつた。

実施例 4

実施例 13

ガラス製フラスコリングを包蔵する直径 1 インチ、長さ 1 ft の鋼製蒸留塔を設置した容積 2.4 公升のステンレス鋼反応器^{6,6}を使用した。

温度 180°C で、 N_2 気流において断えずメチルアルコール- DMC 共沸混合物を蒸留し、蒸留により除去された DMC を補充することにより反応を行なつた。モル比 $\text{DMC}/\text{Ph}/\text{Ti}(\text{OEt})_3$ は $3/1/0.5$ であつた。1 時間後、フェノールの変化率は 53 %、 PhMC への選択率は 55 %、 DPMC への選択率は 5 % であつた。

実施例 14

実施例 1 と同じ条件のもとで触媒として SnO_2 を使用した。変化率は 8 %、フェニルメチルカーボネートへの選択率は 85 %、フェニルメチルエーテルへの選択率は 15 % であつた。

実施例 15

$\text{DMC}/\text{Ph}/\text{VCl}_4$ の混合物をモル比 $= 3/1/0.075$ において温度 135°C で 4 時間反応させた。フェノールの変化率は 38 %、 PhMC への選択率は 98 %、

温度 135°C において $\text{Ph}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{Ph}/\text{DMC}(\text{フェニルカーボネート})/\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2(\text{H}_2)_2 = 1/3/0.05$ となる混合物を 3 時間反応させた。変化率は 38 %、トリル-エチル-カーボネートへの選択率は 100 % であつた。

実施例 16

$\text{DMC}/\text{ヒドロキノンモノメチルエーテル}/\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_2(\text{H}_2)_2 = 3/1/0.05$ の混合物を 130°C で 3 時間反応させた。変化率は 38 %、 $\text{Ph}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{Ph}$ フェニルカーボネートへの選択率は実質的に 100 % であつた。

実施例 17

温度 180°C 、ヘプタン中においてフェニルエチルカーボネートとフェノールとを $\text{Ti}(\text{OEt})_3$ の存在下でモル比 $= 1/0.8/0.04$ で反応させた。ノルマルヘプタン-エチルアルコールの混合物が断えず蒸留され、蒸留された部分を補充するためノルマルヘプタンを添加した。

4 時間後、フェノールの変化率は 42 %、フェニルカーボネートへの選択率は 100 % であつた。

、 DMC への選択率は 8 % であつた。

実施例 18

モル比 $= 3/1/0.05$ の $\text{DMC}/\text{パラニトロフェノール}/\text{Ti}(\text{OEt})_3$ 混合物を 130°C において 4 時間反応させた。

パラニトロフェノールの変化率は 18 %、パラニトロフェニルカーボネートへの選択率は 100 % であつた。

実施例 19

分取用ヘッドを具備したたろ筒状 20 段の蒸留塔を取付けた 250 cc のフラスコを使用し、この中に 145°C において酢酸フェニル 6.8 g、ジエチルカーボネート 6.8 g およびチタニウムフェニレート 2 g を充満した。連続的に酢酸エチルを蒸留することにより 4 時間反応を行なつたのち、ジエニルカーボネート 6.8 g (モル) およびフェニルエチル-カーボネート 3.8 g (モル)、総選択率 98 % 以上、酢酸フェニル変化率 38 % が得られた。

実施例 20

温度145℃において前記と同じ装置に酢酸フェニル7.4g、ジメチルカーボネート8.0gおよび四メトキシベンゼン1gを充満した。酢酸メチルを連続的に蒸留しながら反応を4時間行なつたのち、ジフェニルカーボネート8.0g(モル)およびフェニルメチルカーボネート1.8gを得られ、純選択率は9.8%以上であり、酢酸メチルの選択率は9.7%であつた。

実施例 18

実施例17で使用したものと同じ装置において、酢酸フェニル8.8g、フェニルメチルカーボネート8.8g、ノルマルヘプタン2.5gおよびアルミニウムエチレート1.5gを温度130℃で充満した。酢酸メチルが断えず蒸留され、反応4時間後、原料の変換率は9.9%、炭酸ジフェニルへの選択率は9.8%であつた。

実施例 20

温度140℃ないし155℃においてビスフェノールAビスアセテート130gおよびテトラウムチロサインブチレート8gを前記の装置に充満し、ついで炭酸ジメチル120gを徐々に添加し、その間酢酸メチルが断えず蒸留された。3時間後、ビスフェノールビスメチルカーボネートへの変換率は100%であつた。

で炭酸ジメチル120gを徐々に加え、その間反応系から断えず酢酸メチルが蒸留された。3時間後のビスフェノールアセテートのビスフェノールA-ビスメチルカーボネートへの変換率は100%であつた。

実施例 21

温度150℃ないし170℃においてビスフェノールAビスアセテート130gおよびアルミニウムチロサインブチレート3gを前記の装置に充満し、ついで炭酸ジメチル120gを徐々に添加し、その間酢酸メチルが断えず蒸留された。3時間後、ビスフェノールビスメチルカーボネートへの変換率は100%であつた。

実施例 22

分液漏斗を具備したたな炭酸10gの蒸留塔を取付けた容積250ccのフラスコにビスフェノールAビスアセテート130gおよびTE(0-170, 37), 2.5gを充満した。混合物を150℃ないし170℃に加熱し、ついで炭酸ジメチル160gを徐々に添加した。同時に生成した酢酸メチルを留出した。反応

末期において反応系を減圧し、温度を370℃とした。

反応の間に蒸留されてくる炭酸ジメチルを冷却トラップで回収した。4時間後、平均分子量17,000、一般的を芳香族ポリ炭酸塩と同じ程度の重合体が得られた。

実施例 23および24

上記実施例と同様に2つの反応を行なつた。使用した化合物の量および得られた結果は次の如くである。

実験例	アルミニウム化合物	炭 酸	ビスフェノールAアセテート	重合体の分子量
23	炭酸ジフェニル 130 g	TE(0-170) ₂ 2.5 g	150 g	12,000
24	炭酸ジメチル 130 g	42(0-170, 37) ₂ 2 g	150 g	6,000

5 添付書類の目録

(1) 委任状	1 通
(2) 発明書	巻 14 図頁
(3) 図面	巻 14 図頁
(4) 発明の要約書	3 通
(5) 請求書	巻 2 頁

6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 イタリア・都ラノ市ピア・インゲニエリ

氏名 ユーゴ・ロマン

住所 イタリア・都サンダット・ラネーゼ市
ピア・ピアダナ

氏名 レナート・マ

マ